

DE4206857

Publication Title:

Absorbent compsn. contg. water soluble or swellable polysaccharide deriv. - includes small amt. of water swellable synthetic polymer, soft matrix, crosslinker, reactive additive and antiblocking agent, prepn
2000
., useful in packaging, hygiene prods., etc.

Abstract:

Abstract of DE4206857

The polymer compsn. contains (A) 70-99.99 wt.percent of a water-sol. or -swellable polymer based on polysaccharides and derivs. opt. modified by ionic and/or covalent crosslinking, (B) 30-0.01 percent of a water-swellable synthetic (co)polymer based on (meth)acrylic acid, (meth)-acrylonitrile, (meth)acrylamide, vinyl acetate, vinyl pyrrolidone, vinylpyridine, maleic acid or anhydride, itaconic acid or anhydride, fumaric acid, vinyl sulphonic acid and/or 2-acrylamido-2-methylpropane sulphonic acid, and the amides, N-alkyl or N,N'-dialkyl derivs. and esters contg. OH or amino gps. of these polymerisable acids, where up tp 98 percent of the acid gps. have been neutralised, and where the (co)polymers have been crosslinked by an at least bifunctional cpd., (C) 0.1-30 wt.percent, w.r.t. (A)+(B), of a matrix material with p.pt. or softening point below 180 deg.C, to prevent de-mixing and gel blocking, (D) 0.001-10 wt., w.r.t. (A)+(B) or an ionic or covalent crosslinker, (E) 0.1-50 percent, w.r.t. (A)+(B), of a reactive additive to improve absorption capacity and rate, and (F) 0-50 percent, w.r.t. (A)+(B), of an anti-blocking agent based on natural or synthetic fibres or materials with a large surface. USE/ADVANTAGE - The compsn. is used as fibres, films, powder or granulate for absorption of aq. solns. and dispersions and or body fluids, e.g. urine or blood, in technical prods. e.g. packing materials, in culture vessels, for soil improvement, as cable jackets, in hygienic prods., e.g. tampons and baby's napkins and in animal hygiene prods. It is used in powder form or as a dispersion in hydrophobic media, opt. with dispersion stabilisers or in admixture with other substances. (Animal) hygiene prods. and technical prods. contg., the compsn. are claimed, as are slow release materials contg. active substances. The compsn. is based largely on renewable materials, is mainly biodegradable, and contains only small amts. of residual acrylate monomer. It has high and rapid absorption of water and aq. solns., shows no gel blocking or de-mixing, has high mechanical strength, and does not separate into single components on sieving or in a screw conveyor. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 06 857 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 06 857.6
㉑ Anmeldetag: 5. 3. 92
㉒ Offenlegungstag: 9. 9. 93

㉓ Int. Cl.⁵:
C 08 L 1/00
C 08 L 3/00
C 08 L 5/00
C 08 L 33/00
C 08 L 35/00
C 08 L 39/04
C 08 L 41/00
C 08 K 3/10
B 01 J 20/26
B 01 J 20/30
A 01 N 25/10
A 81 K 9/32

DE 42 06 857 A 1

// (C08L 33/00,33:02)C08L 33:18,33:24 (C08L 39/04,39:06) C08L 39:08,C08J 3/24,A61L 15/22,15/44

㉔ Anmelder:
Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 4150 Krefeld,
DE
㉕ Vertreter:
Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 5000 Köln

㉖ Erfinder:
Brüggemann, Helmut, Dipl.-Chem. Dr., 4100
Duisburg, DE; Günther, Uwe, Dipl.-Chem. Dr., 4154
Tönisvorst, DE; Klimmek, Helmut, Dr., 4150 Krefeld,
DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ Polymerzusammensetzung, Absorptionsmaterialzusammensetzung, deren Herstellung und Verwendung

㉘ Offenbart werden eine Polymerzusammensetzung, insbesondere eine Absorptionsmaterialzusammensetzung oder ein wirkstoffenthaltendes Depotmaterial, im wesentlichen bestehend aus einem wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Polymer auf Basis von Polysacchariden als Hauptkomponente und einem wasserquellbaren Polymeren als weitere Komponente als polymere Bestandteile, sowie eines Matrixmaterials zur Verhinderung der Entmischung und des Gelblocking, eines ionischen oder kovalenten Vernetzers, eines Reaktivzusatzes sowie eines Antiblockingmittels, deren Herstellung und Verwendung sowie (Tier)Hygienemittel und chemisch-technische Produkte, in denen diese Polymerzusammensetzungen oder Absorptionsmittelzusammensetzungen enthalten sind.

DE 42 06 857 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Polymerzusammensetzung und eine Absorptionsmaterialzusammensetzung (Absorptionsmaterialien), die überwiegend auf nachwachsenden Rohstoffen basieren und somit grundsätzlich auch biologisch abbaubar sind. Aufgrund der überwiegend nativen Herkunft enthalten die Absorber keine oder deutlich geringere Mengen an Restmonomeren als Absorber auf Polyacrylatbasis. Die erfindungsgemäßen Absorber besitzen eine vergleichsweise hohe Aufnahmekapazität und -geschwindigkeit, auch unter Druck, für Wasser und wäßrige Lösungen, zeigen keine Neigung zum Gelblocking (Gelblocking: Beim Kontakt mit Wasser verkleben die äußeren Schichten des Absorbers und verhindern ein weiteres Vordringen der Flüssigkeit in den Absorber) und sind mechanisch stabil (bezüglich der Entmischung in die Einzelkomponenten). In gequollenem Zustand separieren sie in einzelne Partikel, sie sind nicht wäßrig und weisen eine sehr hohe Gelstabilität auf. Die Erfindung betrifft ein einfaches Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Absorption von Wasser, wäßrigen Lösungen, Dispersionen und Körperflüssigkeiten in Hygiene- und Tierhygieneartikeln, in Verpackungsmaterialien für Fleisch und Fisch, in Kulturgefäßen sowie zur Bodenverbesserung und als Kabelummantelungen.

Die meisten der heute verwendeten Absorptionsmaterialien, auch Superabsorber genannt, die in der Lage sind, in kurzer Zeit große Flüssigkeitsmengen (Wasser, Urin) aufzunehmen, stellen in erster Linie schwach vernetzte Polyacrylate dar und basieren somit nicht auf nachwachsenden Rohstoffen und sind vergleichsweise unzureichend bzw. überhaupt nicht biologisch abbaubar.

Im Bestreben, Superabsorber aus nachwachsenden Rohstoffen aufzubauen, wurde, wie in DE-C-26 12 846 beschrieben, Acrylsäure auf Polysaccharide, wie z. B. auf Maisstärke, aufgepfropft. Dabei können allerdings nur geringe Mengen an Polysacchariden (bis max. 25%) eingesetzt werden, da ansonsten drastische Verschlechterungen der Absorptionseigenschaften erhalten werden.

Genauso können durch die Einarbeitung von Polysacchariden ins Polymerisationsgel von Polyacrylaten, wie in DE-OS 40 29 591, 40 29 592 und 40 29 593 beschrieben wird, die Polyacrylate nur bis zu max. 25% ersetzt werden, ohne eine deutliche Verschlechterung des Aufnahmevermögens und anderer Eigenschaften der resultierenden Superabsorber zu erhalten, auch wenn zusätzlich diverse Hilfsstoffe wie Fasern und z. B. Aluminiumvernetzer zugesetzt werden. Die Polysaccharide werden als Bausteine für die Absorber gesehen, um biologisch abbaubare Einheiten zu erhalten.

DE-C-31 32 976 beschreibt die Vermischung von Polyacrylsäure mit Polysacchariden in Pulverform und in Lösung, wobei die Hülle der Absorberteilchen der Gemische mit Aluminiumvernetzern wie $\text{Al}(\text{OH})_2\text{OOCCH}_3 \cdot 1/3 \text{H}_3\text{BO}_3$ vernetzt wird. Demnach sind auch mit diesem Verfahren keine Superabsorber darstellbar, die zu über 60% aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen.

In den bislang nach dem heutigen Stand der Technik beschriebenen Verfahren besitzen die Polysaccharide keinen entscheidenden Beitrag als Absorptionskomponente.

Zahlreiche Patentveröffentlichungen wie DE-A-26 34 539 beschreiben die Herstellung von Carboxymethylcellulose-Absorbentien, also von Materialien, die prinzipiell biologisch abbaubar sind, durch eine Vernetzung der Carboxymethylcellulose mit diversen Vernetzern im wäßrigen System. Diese Absorber zeigen allerdings ein starkes Gelblocking.

In der US-A-49 59 341 wird die Herstellung eines auf Carboxymethylcellulose basierenden Absorbers beschrieben, der aus einer Mischung von Carboxymethylcellulose, Cellulosefasern, einer hydrophoben Komponente und $\text{Al}(\text{OH})_2\text{OOCCH}_3 \cdot 1/3 \text{H}_3\text{BO}_3$ als Vernetzer besteht, wobei der Aluminiumvernetzer eine Vernetzung der Carboxymethylcellulose während der Flüssigkeitsaufnahme bewirkt. Diese Absorber besitzen gute Absorptionseigenschaften, zeigen aber Blockphänomene. Zudem werden diese Absorber durch mechanische Belastungen, wie Absiebung oder Förderung, leicht entmischt, so daß sie nicht mehr als homogenes Produkt vorliegen, was ihre Einsatzmöglichkeiten stark einschränkt.

In der EP-B 02 01 895 wird ebenfalls die Herstellung eines Absorbers, der auf Carboxymethylcellulose basiert, beschrieben. Allerdings wird bei der Herstellung dieser Absorber in einer wäßrigen Lösung gearbeitet, in der die Carboxymethylcellulose nur in geringer Konzentration vorliegt. Weiterhin werden bei der Herstellung größere Mengen an organischen Lösungsmitteln benötigt. Die Herstellung dieser Carboxymethylcellulose-Absorber erfordert zudem einen hohen Zeitaufwand. Die Absorber selbst zeigen Blockphänomene und eine niedrige Gelstärke.

Während bei der Entwicklung der Superabsorber zunächst allein das sehr hohe Quellvermögen bei Kontakt mit Flüssigkeit, auch freie Quellkapazität genannt, allein im Vordergrund stand, hat sich später gezeigt, daß es nicht nur auf die Menge der absorbierten Flüssigkeit ankommt, sondern auch auf die Gelfestigkeit. Absorptionsvermögen oder auch Quellvermögen oder freie Quellkapazität genannt einerseits und Gelfestigkeit bei einem vernetzten Polymer andererseits stellten jedoch gegenläufige Eigenschaften dar, wie bereits aus dem US-PS 32 47 171 (DOW/WALKER) bekannt ist, ferner aus der US-PS Re 32 649. Das bedeutet, daß Polymere mit besonders hohem Absorptionsvermögen nur eine geringe Festigkeit des gequollenen Gels aufweisen mit der Folge, daß das Gel unter einem angewendeten Druck (z. B. Körperdruck) deformierbar ist und die weitere Flüssigkeitsverteilung und -aufnahme verhindert. Nach der US-PS Re 32 649 soll daher ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Absorptionsvermögen (Gelvolumen) und Gelstärke angestrebt werden, damit bei der Verwendung derartiger Superabsorber in einer Windelkonstruktion Flüssigkeitsaufnahme, Flüssigkeitstransport, Trockenheit der Windel und der Haut gewährleistet sind. Dabei kommt es nicht nur darauf an, daß das Polymer Flüssigkeit unter nachfolgender Einwirkung eines Drucks zurückhalten kann, nachdem das Polymer frei quellen konnte, sondern auch darauf, Flüssigkeiten auch gegen einen gleichzeitigen, d. h. während der Flüssigkeitsabsorption, ausgeübten Druck aufzunehmen, wie es unter praktischen Gegebenheiten geschieht, wenn ein Baby oder eine Person auf einem Sanitärartikel sitzt oder liegt oder wenn es, z. B. durch Beinbewegung,

zur Entwicklung von Scherkräften kommt. Die spezifische Absorptionseigenschaft wird in der EP-A-03 39 461 als Aufnahme unter Druck ("Absorption Under Load" = "AUL") bezeichnet.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, auf einfachem Wege eine Polymerzusammensetzung und eine Absorptionsmaterialzusammensetzung (im folgenden kurz Absorber genannt) bereitzustellen, der die zuvor beschriebenen Mängel nicht aufweist und der die folgenden Eigenschaften besitzt:

- a) Der Absorber soll überwiegend aus Komponenten nativen Ursprungs bestehen und damit grundsätzlich auch biologisch abbaubar sein.
- b) Die Absorber sollen eine hohe mechanische Festigkeit aufweisen, sie dürfen sich beim Sieben oder z. B. bei einer Schneckenförderung nicht in ihre einzelnen Komponenten auftrennen.
- c) Die Absorber sollen eine vergleichsweise hohe Aufnahmegeschwindigkeit und -kapazität, auch unter Druck, für Wasser und wäßrige Lösungen besitzen.
- d) Der Gehalt an Restmonomeren soll deutlich geringer liegen als bei herkömmlichen Absorbern auf Basis von Polyacrylaten.
- e) Die Absorber sollen im gequollenen Zustand eine sehr hohe Gelstabilität aufweisen; dabei sollen die Absorberkörner separiert, in einzelnen Partikeln vorliegen.
- f) Sie dürfen nicht zum Gelblocking neigen.
- g) Die Absorber sollen eine hohe Aufnahmegeschwindigkeit und -kapazität unter Druck für Wasser und wäßrige Lösungen besitzen.
- h) Die Absorber sollen vergleichsweise einfach herstellbar sein.

Erfindungsgemäß erfolgt die Lösung dieser Aufgabe durch ein Absorptionsmittel, das im wesentlichen aus fünf Komponenten besteht:

- einer Komponente A, die auf speziellen nachwachsenden Polysaccharid-Rohstoffen basieren,
- einer Komponente B, die aus einem speziellen wasserquellbaren Polymeren besteht,
- einem Matrixmaterial,
- einem ionischen oder kovalenten Vernetzer,
- einem Reaktivzusatz,

und gegebenenfalls unter Zusatz eines Antiblockingmittels.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit eine Polymerzusammensetzung, im wesentlichen bestehend aus 70—99,99 Gew.-% einer Komponente A auf Basis wasserlöslicher und/oder wasserquellbarer Polymere auf Basis von Polysacchariden und deren Derivaten, gegebenenfalls durch ionische und/oder kovalente Vernetzung modifiziert worden sind und 0,01—30 Gew.-% einer Komponente B auf Basis wasserquellbarer synthetischer Polymere und/oder Copolymere auf Basis von (Meth-)Acrylsäure, (Meth-)Acrylnitril, (Meth-)Acrylamid, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylpyridin, Maleinsäure(-anhydrid), Itakonsäure(-anhydrid), Fumarsäure, Vinylsulfonsäure und/oder 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure sowie die Amide, N-Alkyl-derivate und N,N'-Dialkyl-derivate, die hydroxylgruppenhaltigen Ester und die aminogruppenhaltigen Ester dieser polymerisationsfähigen Säuren, wobei 0—98% der Säuregruppen neutralisiert sind, und wobei diese Polymere und/oder Copolymere durch wenigstens eine mindestens bifunktionelle Verbindung vernetzt sind, 0,1—30 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Komponenten A und B, eines Matrixmaterials mit einem Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt unterhalb von 180°C zur Verhinderung der Entmischung und des Gelblocking 0,001—10 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Komponenten A und B, eines ionischen und/oder kovalenten Vernetzers, 0,1—50 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Komponenten A und B, eines Reaktivzusatzes zur Verbesserung der Aufnahmekapazität und/oder -geschwindigkeit, und 0—50 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Komponenten A und B, eines Antiblockingmittels auf Basis natürlicher oder synthetischer Fasern oder Materialien mit einer großen Oberfläche.

Im weiteren betrifft die vorstehende Erfindung eine Absorptionsmaterialzusammensetzung, die die vorstehende Zusammensetzung aufweist sowie eine wirkstoffenthaltende Depotmaterialzusammensetzung, die vorstehende Zusammensetzung aufweist und die den Wirkstoff verzögert freisetzt.

Dabei wurde überraschenderweise gefunden, daß ein geringfügiger Zusatz von Komponente B zur Komponente A eine deutliche Verbesserung der Absorptionseigenschaften bewirkt. Da nur geringe Zusätze an Komponente B notwendig sind, liegt damit der Restmonomeregehalt an z. B. Acrylsäure eines solchen Absorbers deutlich geringer als bei Absorbern auf Polyacrylatbasis.

Ferner wurde überraschenderweise gefunden, daß durch den Zusatz eines Feststoffes, der als Matrix für das Absorbersystem fungiert, in Kombination mit dem Polymerabsorptionsmittel, einer Mischung aus den Komponenten A und B, und einem ionischen Vernetzer einem Reaktivzusatz und ggf. eines Antiblockingmittels, ein Absorptionsmittel herstellbar ist, daß eine hohe Aufnahmegeschwindigkeit und -kapazität für Wasser und wäßrige Lösungen sowie eine verbesserte mechanische Festigkeit hinsichtlich der Entmischung der einzelnen trockenen Partikel besitzt. Weiterhin liegen die Gele dieses Absorbersystems separiert in einzelnen Partikeln vor.

Der Reaktivzusatz verbessert überraschenderweise die Absorptionseigenschaften, insbesondere auch unter Druck.

Außerdem zeigen diese Absorber überraschenderweise, in Kombination mit den oben genannten Eigenschaften, eine Gelstärke, die deutlich höher liegt als die von Absorbern, die auf Polyacrylsäurebasis aufbauen.

Als Komponente A sind wasserlösliche und wasserquellbare Polymere auf der Basis von Polysacchariden und deren Derivate geeignet, wie Guar, Carboxymethylguar, Xanthan, Alginate, Gummi Arabicum, Hydroxyethyl-

oder Hydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulose und andere Cellulosederivate, Stärke und Stärkederivate wie Carboxymethylstärke und Mischungen aus den einzelnen Polysacchariden. Die bevorzugten Polymeren sind die anionischen Derivate von Stärke, Guar und Cellulose, wobei Carboxymethylcellulose ein besonders bevorzugtes Material darstellt.

- 5 Die aufgeführten Polymeren der Komponente A können durch eine Vernetzung modifiziert werden, um ihre Wasserlöslichkeit zu reduzieren und bessere Quelleigenschaften zu erreichen. Die Vernetzung kann sowohl im gesamten Polymeren stattfinden oder aber auch nur an der Oberfläche der einzelnen Polymerpartikel.

Die Umsetzung der Polymeren kann mit ionischen Vernetzern wie z. B. Calcium-, Aluminium-, Zirkon und Eisen(III)-Verbindungen erfolgen. Ebenso ist die Umsetzung mit polyfunktionellen Carbonsäuren wie Citronensäure, Schleimsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, mit Alkoholen wie Polyethylenglykole, Glycerin, Pentaerythrit, Propandiol, Saccharose, mit Kohlensäureestern wie Ethylen- und Propylencarbonat, mit Aminen wie Polyoxypropylenamine, mit Epoxiverbindungen wie Ethylenglykoldiglycidylether, Glykoldi- oder -triglycidylether und Epichlorhydrin, mit Säureanhydriden wie Bernstein-säureanhydrid und Maleinsäureanhydrid, mit Aldehyden und multifunktionellen (aktivierten) Olefinen wie Bis-
15 (acrylamido)-essigsäure und Methylenbisacrylamid möglich. Ebenso kommen natürlich Derivate der genannten Verbindungsklassen in Betracht sowie heterofunktionelle Verbindungen mit verschiedenen funktionellen Gruppen der oben genannten Verbindungsklassen.

Als Komponente B sind wasserquellbare synthetische Polymere oder Copolymere in erster Linie auf der Basis von (Meth-)Acrylsäure und weiterhin auf der Basis von (Meth-)Acrylnitril, (Meth-)Acrylamid, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylpyridin, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itakonsäure, Itakonsäureanhydrid, Fumarsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, sowie die Amide, ihre N-Alkylderivate und N,N'-Dialkylderivate, hydroxylgruppenhaltige Ester und aminogruppenhaltige Ester der polymerisationsfähigen Säuren geeignet. Bevorzugt sind vernetzte, teilweise neutralisierte Polyacrylate.

Es können bis zu 98%, vorzugsweise 50—80% der Säuregruppen neutralisiert sein.

25 Die Polymeren können durch einen mindestens bifunktionellen Vernetzer vernetzt sein.

Die Herstellung dieser vorstehenden Polymeren erfolgt nach bekannten Verfahren (DE-C-27 06 135, DE-OS 40 15 085). Ein besonders bevorzugtes Material als Komponente B stellen Polyacrylate dar, z. B. die von der Chemischen Fabrik Stockhausen GmbH hergestellten FAVOR®-Typen.

Als Matrix sind organische Feststoffe geeignet, die unter 180°C schmelzen bzw. erweichen und vorzugsweise bei Raumtemperatur eine weiche Konsistenz besitzen, wie z. B. Triglycerinmonostearat oder spezielle Wachsester. Ebenso sind hochviskose Flüssigkeiten wie z. B. Rizinusöl geeignet. Vorzugsweise sind als Matrix Polycaprolactone geeignet, wie TONE 0230 und 0240 von Union Carbide, die auch modifiziert sein können, wie z. B. durch eine Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid.

35 Durch die Matrix erhält das Absorbersystem vermutlich durch chemische und/oder physikalische Wechselwirkungen eine höhere mechanische Festigkeit, wodurch die Entmischung der Einzelkomponenten durch Transportvorgänge, wie z. B. mittels einer Förderschnecke, oder durch Absiebvorgänge stark vermindert wird. Dadurch kann ein Absorptionsmittel hergestellt werden, das nicht nur hohe Absorptionswerte besitzt, sondern nach einer Konfektionierung bzw. nach Einarbeitung in seinem Verwendungsbereich als homogeneres und somit wirksameres System vorliegt.

40 Außerdem bewirkt das Einbetten des Absorptionsmaterials in der Matrix überraschenderweise eine deutliche Reduzierung bzw. eine gänzliche Beseitigung des Gelblocking, somit ist eine hohe Aufnahmegeschwindigkeit im ganzen Absorber gewährleistet. Weiterhin wird durch die Matrix der Vernetzer fest an der Oberfläche der einzelnen Absorberpartikel fixiert.

Die Granulierung von Superabsorberfeinstäuben durch Agglomerierungshilfsmittel wird in den Beispielen der DE-PS 37 41 157 und DE-PS 39 17 646 beschrieben. Die so hergestellten Produkte besitzen eine hohe Aufnahmegeschwindigkeit für Wasser und wäßrige Lösungen. Diese Produkte bestehen jedoch nur aus Polyacrylaten und sind folglich vergleichsweise unzureichend bzw. überhaupt nicht biologisch abbaubar. Die Agglomerationsmittel dienen nur zur Granulierung eines Produktes und keinesfalls als Matrixmaterial.

Die Anti-Blocking-Mittel vermindern ebenfalls Gelblocking; sie bewirken also eine schnellere und bessere Flüssigkeitsaufnahme und sorgen dafür, daß die Gele separiert, d. h. in einzelnen Partikeln vorliegen.

50 Geeignete Anti-Blocking-Mittel sind bekanntermaßen (vgl. DE-C-31 41 098 und DE-C-33 13 344) Fasermaterialien und andere Materialien mit großer Oberfläche.

Die Fasern können natürliche oder synthetische Fasern sein, wie z. B. Woll-, Baumwoll-, Seiden- und Cellulosefasern, bzw. Polyamid-, Polyester-, Polyacrylnitril-, Polyurethanfasern, Fasern von Olefinen und deren Substitutionsprodukten sowie Polyvinylalkoholfasern und deren Derivate. Beispiele für anorganische Materialien sind Bentonite, Zeolithe, Aerosile und Aktivkohlen.

Reaktivzusätze bewirken eine Verbesserung der Aufnahmekapazität oder -geschwindigkeit, insbesondere unter Druck. Geeignete Reaktivzusätze sind solche Stoffe, welche die Konzentration der hydrophilen Gruppen im Absorber erhöhen oder/und eine Modifizierung des Absorbers bewirken oder/und die Fließfähigkeit im Gel erhöhen oder/und die Elektrolytkonzentration der zu absorbierenden Flüssigkeit erniedrigen. Der Reaktivzusatz kann chemisch oder physikalisch mit den übrigen Komponenten verbunden sein. Geeignete Reaktivzusätze sind Tenside, Ionentauscher — insbesondere Kationentauscher — oder Metallsalze bzw. Komplexe, die während der Darstellung des Absorbersystems hydrolysieren können; dabei kann der Reaktivzusatz auch ganz oder teilweise das Antiblockingmittel ersetzen.

65 Ein besonders bevorzugtes Material für die Reaktivzusätze ist Titanylsulfat.

Geeignete Vernetzer sind Verbindungen, welche die oben beschriebenen Polymeren in einen Zustand überführen, in dem die Wasserlöslichkeit reduziert wird, das Saugvermögen verbessert und die Blockphänomene vermindert werden.

Als ionische Vernetzer sind Metallverbindungen geeignet, die mit den funktionellen Gruppen der Polymere in Wechselwirkung treten können. Besonders bevorzugt sind Magnesium-, Calcium-, Aluminium-, Zirkon-, Eisen- und Zinkverbindungen, die eine sehr gute Wasserlöslichkeit besitzen, wie die Salze von Carbonsäuren und anorganischen Säuren.

Bevorzugte Carbonsäuren sind Essigsäure, Milchsäure, Salicylsäure, Propionsäure, Benzoesäure, Fettsäuren, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure und Schleimsäure. Bevorzugte anorganische Anionen sind Chloride, Bromide, Hydrogensulfate, Sulfate, Phosphate, Borate, Nitrate, Hydrogencarbonate und Carbonate.

Weiterhin sind organische Verbindungen geeignet, die mehrwertige Metalle enthalten, wie Acetylacetonate und Alkholate, wie z. B. $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Zr}(\text{acac})_4$, $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Bu})_4$ und $\text{Zr}(o\text{-Prop})_4$.

Der wasserlösliche Vernetzer bewirkt eine Vernetzung der Komponenten A und B, sowohl untereinander als auch zueinander, besonders an der Oberfläche, wodurch, wie in DE-PS 31 32 976, DE-OS 26 09 144 und US-A-49 59 341 beschrieben ist, die Absorptionseigenschaften verbessert werden.

Als kovalente Vernetzer sind polyfunktionelle Carbonsäuren, Alkohole, Amine, Epoxiverbindungen, Carbonsäureanhydride und Aldehyde, sowie deren Derivate, geeignet. Beispiele sind Citronensäure, Schleimsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Polyethylenglykole, Glycerin, Propandiole, Polyoxypropylenamine, Epichlorhydrin, Ethylenglykoldiglycidylether, Glykoldiglycidylether, Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Ethylencarbonat und Propylencarbonat.

Ebenso kommen natürliche Derivate der genannten Verbindungen in Betracht sowie heterofunktionelle Verbindungen mit verschiedenen funktionellen Gruppen der oben genannten Verbindungsklassen.

Der Anteil an Komponente A an dem Verhältnis Komponente A zu Komponente B beträgt 70–99,99 Gew.-%, vorzugsweise 75–90 Gew.-%. Der Anteil an Komponente B beträgt 0,01–30 Gew.-%, vorzugsweise 10–25 Gew.-%.

Der Zusatz, auch in geringen Mengen, an Komponente B bewirkt eine starke Verbesserung der Absorptionseigenschaften, vor allem des Saugvermögens. Dadurch kann eine überraschend deutliche Verbesserung der Absorptionseigenschaften gegenüber reinem CMC-Material erzielt werden.

Die Menge an Anti-Blocking-Mittel beträgt zwischen 0,5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise 5–15 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A und B.

Die Menge an Reaktivzusatz beträgt zwischen 0,1 und 50 Gew.-%, vorzugsweise 2–10 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A und B.

Die Vernetzermenge im Absorber beträgt 0,001–10 Gew.-%, vorzugsweise 3–7 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A und B.

Der Zusatz von Matrixmaterial, bezogen auf die Komponenten A und B, soll zwischen 0,1–30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2,5 und 7,5 Gew.-% betragen.

Die Matrix verhindert ein Auseinanderfallen des Absorptionsmaterials, wie es bei reinen physikalischen Mischungen wie z. B. US-A-49 52 550 beobachtet wird und verhindert zusätzlich ein Gelblocking.

Die vorzugsweise Herstellung des Absorptionsmaterials wird nachfolgend beschrieben.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Absorptionsmittels werden die Komponente A und die Komponente B physikalisch in trockener Form bei Raumtemperatur vermischt. Dieses Material wird mit dem Anti-Blocking-Mittel, dem Reaktivzusatz und der Matrix-Komponente vermischt, bis eine homogene Mischung vorliegt. Die Mischung der Komponenten erfolgt in geeigneten Mischern wie Schneckenmischer, Wirbelschichtbettmischer, Scheibenmischer oder Bandmischer.

Die Wärmebehandlung findet bei 25–180°C, vorzugsweise bei 100–120°C statt. Die Erwärmungsdauer beträgt 5–60 Minuten, vorzugsweise 20–40 Minuten. Zur Wärmebehandlung des Produktes werden gewöhnliche Trockner oder Heizöfen (z. B. Scheibentrockner, Bandtrockner, Wirbelschichtbettrockner oder Infrarot-trockner) eingesetzt.

Anschließend wird der ionische Vernetzer, vorzugsweise Aluminiumdihydroxyacetat, stabilisiert mit Borsäure, bei Raumtemperatur eingearbeitet, bis eine homogene Mischung entstanden ist. Zur Fixierung des Vernetzers durch die Matrix wird nochmals auf 25–180°C, vorzugsweise auf 50–80°C, für 5–60 Minuten erhitzt, um das Matrixmaterial aufzuschmelzen.

Die Komponenten A und B können vor der Vermischung abgesiebt werden, vorzugsweise im Bereich von 90–630 µm. Die Einarbeitung der Matrixkomponenten erfolgt vorzugsweise bei Raumtemperatur, die Matrixkomponente kann aber auch als Schmelze eingesetzt werden.

Die Mischung kann vor der thermischen Modifizierung mit einem vorzugsweise Wasser/Isopropanol-Gemisch versetzt werden, um einen Lösungsvermittler zu haben, der eine thermische Modifizierung der Komponente A, also einem Polysaccharid und nicht von Polyacrylsäure, untereinander, wie auch mit der Matrixkomponente und der Komponente B in den Randbereichen der Komponente A bewirkt, was sich positiv auf das Saugvermögen des Absorptionsmaterials auswirkt. Statt dem Wasser/Isopropanol-Gemisch können auch Wasser und andere Gemische von Wasser mit wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

In der EP-PS 00 83 022 wird die Vernetzung eines Absorbers beschrieben, der aus Polyacrylsäure besteht, mit Vernetzern, die wenigstens zwei funktionelle Gruppen enthalten und in der Lage sind, mit den Carboxylgruppen des Polyacrylats zu reagieren. Die Reaktion erfolgt an der Oberfläche der Absorberteilchen. DE-PS 33 14 019 und DE-PS 35 23 617 beschreiben ebenfalls die Oberflächenvernetzung von Polyacrylaten mit Hilfe von Vernetzern, die wenigstens zwei funktionelle Gruppen besitzen. Im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen Absorbieren werden in diesen Patenten nur Modifizierungen von Polyacrylaten, jedoch nicht von Polysacchariden, in der Hülle beschrieben, wodurch aber keinesfalls Absorber erhalten werden, die ausreichend biologisch abbaubar sind.

Die Einarbeitung des ionischen Vernetzers kann auch direkt in die physikalische Mischung Komponente A,

Komponente B, Anti-Blocking-Mittel, Reaktivzusatz und Matrix-Material erfolgen, worauf dann auf 25–180°C, vorzugsweise auf 100–120°C, für 5–120 Minuten, idealerweise für 20–60 Minuten erwärmt wird.

Der oben beschriebene Lösungsmittel-Schritt kann bei diesem Verfahren vor oder nach der Vernetzereinarbeitung erfolgen.

5 Der kovalente Vernetzer kann alternativ und zusätzlich zu dem ionischen Vernetzer zu der Polymermischung vor oder nach der Matrixzugabe zugesetzt werden.

Der kovalente Vernetzer wird in einem vorzugsweise gegebenenfalls Alkohol/Wasser-Gemisch gelöst und der Polymermischung unter schnellem Rühren zugetropft. Die Lösungsmittel-Menge beträgt zwischen 1 und 10% bezogen auf die Polymermischung. Anschließend wird auf 25–180°C für 5–120 Minuten erwärmt. Als
10 Lösungsmittel können Wasser und Gemische aus Wasser mit wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Absorptionsmaterial zeigt eine gute biologische Abbaubarkeit gegenüber Produkten, die auf einer Polyacrylsäurebasis beruhen, bei einem, gegenüber bisher bekannten Absorptionsmaterialien auf nativer Basis stark verbesserten Aufnahme- und Saugvermögen für eine 0,9%ige Kochsalzlösung, auch unter
15 Druck, bei einer überraschend sehr hohen Gelstärke.

Gelstärke einiger erfindungsgemäßer Absorber sowie einiger marktbekannter Absorber

	Produktbezeichnung	Gelstärke (10 Hz) (N/m ²)
20	erfindungsgemäße Absorber	
	Superabsorber aus Bsp. 4	≥ 10 000
25	Superabsorber aus Bsp. 8	= 10 000
	marktbekannte Absorber	
	Produkt A	2450
	Produkt B	4200
30	Produkt C	3500
	Produkt D	2700
	Produkt E	4950
	Produkt F	3700
	Produkt G	1575
35	Produkte A, B, C, D, F, G: vernetzte, teilweise neutralisierte Polyacrylate	
	Produkt E: vernetztes, teilweise neutralisiertes Polyacrylat-Stärke-Pfropf- polymer	

40 Weiterhin ist die mechanische Festigkeit (in Bezug auf Entmischung in die Einzelkomponenten) gegenüber den zuvor beschriebenen, auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Absorbern deutlich verbessert.

Die erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung kann insbesondere als Absorptionsmaterial als Faser, Film, Pulver oder Granulat eingesetzt werden, um Wasser oder wäßrige Flüssigkeiten, wie Urin und Blut, aufzunehmen und ist somit besonders für den Einsatz in Windeln, Tampons, chirurgischen Erzeugnissen, Kabelummantelungen, Kulturgefäßen, Verpackungsmaterialien für Fleisch oder Fisch und absorbierenden Kleidungsstücken
45 geeignet.

Außerdem ist das Material als Speichermedium zur sukzessiven Freisetzung von Wirkstoffen, wie Arzneimitteln, Pestiziden (US 48 18 534; US 49 83 389; US 49 83 390; US 49 85 251) und Riechstoffen geeignet, mit dem
50 Vorteil, daß das Speichermedium abbaubar ist.

Dadurch ergibt sich als weiterer Vorteil, daß der Wirkstoff vollständig freigesetzt wird.

Die wirkstoffhaltigen Depotmaterialien können durch Absorption, vorzugsweise konzentrierter, wäßriger oder wasserhaltiger Lösungen in den weitgehend trockenen Absorber und ggf. dessen erneute Trocknung hergestellt werden.

55 Der Wirkstoff kann auch direkt oder als Lösung oder Dispersion bei beliebigen Vorstufen des Herstellungsprozesses der Absorberzusammensetzung zugesetzt werden.

Die wirkstoffhaltigen Depotmaterialien werden in Pulverform oder als Dispersion in hydrophoben Medien, die dispersionsstabilisierende Mittel wie Emulgatoren oder Stabilisatoren enthalten können, oder in Mischung mit anderen Stoffen wie Polysacchariden verwendet.

60 Beispielsweise wird durch den Zusatz solcher bakterizidhaltiger Depotmaterialien zu Cellulose-, Guar- oder Stärkeprodukten oder deren Derivate, wie Carboxymethylcellulose, bei deren Lagerung und Anwendung in wäßrigen Medien der Abbau dieser Substanzen über längere Zeit verhindert und wobei durch die Depotwirkung größere Mengen von freiem Wirkstoff in der Lösung vermieden werden können.

Testmethoden:

Teebeutel-Test (TBT)

Zur Bestimmung des Absorptionsvermögens wurde ein Teebeutel-Test durchgeführt. Als Prüflösung wurde eine wäßrige 0,9%ige NaCl-Lösung verwendet.

0,22 g einer Prüfschubstanz (abgesiebt zwischen 90 und 630 µm), die in einem Teebeutel eingewogen wurde, ließ man 10 bzw. 30 Minuten in der Prüflösung aufquellen. Nach fünfminütigem Abtropfen (Maximalwert) wurde in einer Zentrifuge, wie z. B. in einer handelsüblichen Wäscheschleuder, bei 1400 Upm abgeschleudert. Die Flüssigkeitsaufnahme wurde gravimetrisch ermittelt und auf 1 g Schubstanz umgerechnet (Retentionswert).

Absorption under Load (AUL)

Um das Flüssigkeitsaufnahmevermögen unter Druck zu bestimmen, wurde die Absorption under Load, wie in EP-A-03 39 461 beschrieben, bestimmt.

0,16 g Prüfschubstanz (abgesiebt zwischen 300 und 600 µm) ließ man durch Kapillarwirkung für 60 Minuten unter einem Druck von 1,55 kN/m² 99,8 g/in² in 0,9%ige NaCl-Lösung quellen. Die Flüssigkeitsaufnahme wurde gravimetrisch ermittelt und auf 1 g Schubstanz umgerechnet.

Gelstärke (G')

Um die Gelstärke G' der gequollenen Absorber zu bestimmen, wurde, wie in EP-A-03 39 461 beschrieben, vorgegangen.

Gerät: Controlled Stress Rheometer CS 100 (Carri-Med Ltd. Dorking/UK).

Meßbedingungen: Plate-Platte-System, Durchmesser 60 mm, Plattenabstand 2 mm, Temperatur 20°C, Drehmoment 1000–4000 µNm, Amplitude 1,5–5 mrad, Frequenz 10,0 Hz, 28 ml 0,9% NaCl/g Absorber. Die Angaben erfolgen in N/m².

Fließtest (FT)

Mittels des Fließtests wurde ermittelt, wie schnell die Produkte die Testflüssigkeit aufnahmen, ob sie Blockphänomene zeigten, vollständig durchgequollen waren und überall benetzt waren. Weiterhin wurde untersucht, ob die Gele fest, klebrig oder locker und separiert vorlagen.

Zur Durchführung des Fließtests wurden ca. 100 mg Schubstanz auf ein mit Wasser getränktes Papiertuch gegeben und verfolgt, wie das Wasser von den Produkten aufgesaugt wurde. Das Absorptionsverhalten wurde nach folgender Notenskala bewertet.

A: zieht schnell an

B: zieht sehr schnell an

C: zieht von Anfang bis Ende durch

D: Gel liegt nach der Wasseraufnahme separiert vor

E: Gelblocking

Beispiel 1

8 g CMC Walocel 40 000 (Natriumcarboxymethylcellulose, Wolff Walsrode) wird mit 2 g Favor® SAB 953 (vernetztes, teilweise neutralisiertes Natriumpolyacrylat der Fa. Stockhausen GmbH), 0,5 g TONE 230 (Polyol auf der Basis von Caprolactan, Molgewicht 1250 g/Mol, Union Carbide), 0,1 g Titanylsulfat und 0,5 g Al(OH)₃OOCCH₃ · 1/3 H₃BO₃ unter Verwendung von 2 ml Isopropanol und 1 ml Wasser kräftig gemischt und für 60 Minuten auf 120°C im Ofen erhitzt.

TBT (max./ret.) = 51 g/g / 33 g/g; AUL = 15,4 g/g; FT: B C D

Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird die zugesetzte Menge an Titanylsulfat auf 0,25 g erhöht.

TBT (max./ret.) = 47 g/g / 29 g/g; AUL = 17,5 g/g; FT: B C D

Beispiel 3

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird die zugesetzte Menge an Titanylsulfat auf 0,5 g erhöht.

TBT (max./ret.) = 46 g/g / 28 g/g; AUL = 17,7 g/g; FT: B C D

Beispiel 4

Es wird wie in Beispiel 2 verfahren, jedoch werden zusätzlich 0,5 g der Faser BE 600/30 (Cellulose, Durchmesser 17 mm, Länge 30 mm, Fa. Rettenmaier) eingearbeitet.

TBT (max./ret.) = 48 g/g / 32 g/g; AUL = 17,4 g/g; FT: A C D

Beispiel 5

60 g CMC Walocal 40 000 werden mit 1,5 ml Ethylencarbonat, 1,5 ml Isopropanol und 1,5 ml Wasser kräftig gemischt und anschließend für eine Stunde auf 120°C im Ofen erhitzt. 8 g dieses Produktes werden mit 2 g

Favor® SAB 953, 0,5 g TONE 230, 0,5 g Faser BE 600/30, 0,25 g Titanylsulfat, 1 ml Wasser und 2 ml i-Propanol kräftig gemischt und anschließend für eine Stunde auf 120°C im Ofen erhitzt.
TBT (max./ret.) = 46 g/g / 28 g/g; AUL = 18,2 g/g; FT: B C D

Beispiel 6

Es wird wie in Beispiel 5 verfahren, jedoch werden statt 0,5 g Faser 1,0 g dieser Faser eingesetzt.
TBT (max./ret.) = 43 g/g / 26 g/g; AUL = 17,5 g/g; FT: B C D

Beispiel 7

Es wird wie in Beispiel 3 verfahren, jedoch werden zusätzlich 0,5 g Faser BE 600/30 eingesetzt. Außerdem wird statt des TONE 230 1,0 g Triglycerinmonostearat eingesetzt.
TBT (max./ret.) = 35 g/g / 24 g/g; AUL = 17,8 g/g; FT: C D

Beispiel 8

Es wird wie in Beispiel 4 verfahren, jedoch werden 1,0 g der Faser BE 600/30 zugesetzt, außerdem wird die Mischung statt für eine Stunde auf 120°C im Ofen erhitzt.

TBT (max./ret.) = 47 g/g / 31 g/g; AUL = 19,0 g/g; FT: A C D

Beispiel 9

100 g des in Beispiel 1 erhaltenen Produktes werden mit 100 ml einer 0,125%igen wäßrigen Lösung von 3,7-Bis(dimethylamino)-phenothiaziniumchlorid gemischt und anschließend für 2 h im Umlufttrockenschrank bei 60°C getrocknet.

200 g des so erhaltenen Produktes werden in einen Teebeutel gegeben. Dieser wird in ein Becherglas mit 50 ml 0,2%iger Kochsalzlösung eingehängt. Nach einer Stunde wird der Teebeutel entfernt. Die Färbung der Kochsalzlösung wird beurteilt, danach wird der Vorgang mit neuer NaCl-Lösung wiederholt.

Auch nach dem 5. Zyklus zeigt die Blaufärbung der Kochsalzlösung die Freisetzung des Wirkstoffs aus der als Speichermedium fungierenden Polymerzusammensetzung an.

Vergleichsbeispiel 1

Es wird wie in Beispiel 3 verfahren, jedoch werden statt des Titanylsulfats 0,5 g Titandioxid eingesetzt.
TBT (max./ret.) = 47 g/g / 32 g/g; AUL = 10,6 g/g; FT: E

Vergleichsbeispiele 2, 3

Die Beispiele 3 und 5 werden ohne den Zusatz von TONE 230 wiederholt. Die Produkte sind inhomogen und entmischen sich leicht. Reproduzierbare Analysedaten können daher nicht erhalten werden.

Vergleichsbeispiel 4

Es wird wie in Beispiel 4 verfahren, jedoch wird kein Titanylsulfat zugesetzt.
TBT (max./ret.) = 45 g/g / 33 g/g; AUL = 9,9 g/g; FT: A C D

Patentansprüche

1. Polymerzusammensetzung, im wesentlichen bestehend aus

70—99,99 Gew.-% einer Komponente A auf Basis wasserlöslicher und/oder wasserquellbarer Polymere auf Basis von Polysacchariden und deren Derivaten, die gegebenenfalls durch ionische und/oder kovalente Vernetzung modifiziert worden sind und

0,01—30 Gew.-% einer Komponente B auf Basis wasserquellbarer synthetischer Polymere und/oder Copolymere auf Basis von (Meth-)Acrylsäure, (Meth-)Acrylnitril, (Meth-)Acrylamid, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylpyridin, Maleinsäure(-anhydrid), Itakonsäure(-anhydrid), Fumarsäure, Vinylsulfonsäure und/oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure sowie die Amide, N-Alkylderivate und N,N'-Dialkylderivate, die hydroxylgruppenhaltigen Ester und die aminogruppenhaltigen Ester dieser polymerisationsfähigen Säuren, wobei bis zu 98% der Säuregruppen neutralisiert sind, und wobei diese Polymeren und/oder Copolymeren durch wenigstens eine mindestens bifunktionelle Verbindung vernetzt sind,

0,1—30 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Komponenten A und B, wenigstens eines Matrixmaterials mit einem Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt unterhalb von 180°C zur Verhinderung der Entmischung und des Gelblocking,

0,001—10 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Komponenten A und B, wenigstens eines ionischen und/oder kovalenten Vernetzers,

0,1—50 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Komponenten A und B, wenigstens eines Reaktivzusatzes zur Verbesserung der Aufnahmekapazität und der Aufnahmegeschwindigkeit der polymeren Zusammensetzung,

- 0—50 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Komponenten A und B, wenigstens eines Antiblockingmittels auf Basis natürlicher oder synthetischer Fasern und Materialien mit großer Oberfläche.
2. Absorptionsmaterialzusammensetzung, im wesentlichen bestehend aus
- 70—99,99 Gew.-% einer Komponente A auf Basis wasserlöslicher und/oder wasserquellbarer Polymere auf Basis von Polysacchariden und deren Derivaten, die gegebenenfalls durch ionische und/oder kovalente Vernetzung modifiziert worden sind 5
- 0,01—30 Gew.-% einer Komponente B auf Basis wasserquellbarer synthetischer Polymere und/oder Copolymere auf Basis von (Meth-)Acrylsäure, (Meth-)Acrylnitril, (Meth-)Acrylamid, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylpyridin, Maleinsäure (-anhydrid), Itakonsäure (-anhydrid), Fumarsäure, Vinylsulfonsäure und/oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure sowie die Amide, N-Alkylderivate und N,N'-Dialkylderivate, die hydroxylgruppenhaltigen Ester dieser polymerisationsfähigen Säuren, wobei bis zu 98% der Säuregruppen neutralisiert sind, und wobei diese Polymeren und/oder Copolymeren durch wenigstens eine mindestens bifunktionelle Verbindung vernetzt sind, 10
- 0,1—30 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Komponenten A und B, wenigstens eines Matrixmaterials mit einem Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt unterhalb von 180°C zur Verhinderung der Entmischung und des Gelblocking, 15
- 0,001—10 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Komponenten A und B, wenigstens eines ionischen und/oder kovalenten Vernetzers,
- 01—50 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Komponenten A und B, wenigstens eines Reaktivzusatzes zur Verbesserung der Aufnahmekapazität und der Aufnahmegeschwindigkeit der polymeren Zusammensetzung, 20
- 0—50 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Komponenten A und B, wenigstens eines Antiblockingmittels auf Basis natürlicher oder synthetischer Fasern und Materialien mit großer Oberfläche.
3. Wirkstoff enthaltende Depotmaterialzusammensetzung, im wesentlichen bestehend aus
- 70—99,99 Gew.-% einer Komponente A auf Basis wasserlöslicher und/oder wasserquellbarer Polymere auf Basis von Polysacchariden und deren Derivaten, die gegebenenfalls durch ionische und/oder kovalente Vernetzung modifiziert worden sind 25
- 0,01—30 Gew.-% einer Komponente B auf Basis wasserquellbarer synthetischer Polymere und/oder Copolymere auf Basis von (Meth-)Acrylsäure, (Meth-)Acrylnitril, (Meth-)Acrylamid, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylpyridin, Maleinsäure (-anhydrid), Itakonsäure (-anhydrid), Fumarsäure, Vinylsulfonsäure und/oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure sowie die Amide, N-Alkylderivate und N,N'-Dialkylderivate, die hydroxylgruppenhaltigen Ester und die aminogruppenhaltigen Ester dieser polymerisationsfähigen Säuren, wobei bis zu 98% der Säuregruppen neutralisiert sind, und wobei diese Polymeren und/oder Copolymeren durch wenigstens eine mindestens bifunktionelle Verbindung vernetzt sind, 30
- 0,1—30 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Komponenten A und B, wenigstens eines Matrixmaterials mit einem Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt unterhalb von 180°C zur Verhinderung der Entmischung und des Gelblocking, 35
- 0,001—10 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Komponenten A und B, wenigstens eines ionischen und/oder kovalenten Vernetzers,
- 0,1—50 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Komponenten A und B, wenigstens eines Reaktivzusatzes zur Verbesserung der Aufnahmekapazität und der Aufnahmegeschwindigkeit der polymeren Zusammensetzung, 40
- 0—50 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Komponenten A und B, wenigstens eines Antiblockingmittels auf Basis natürlicher oder synthetischer Fasern und Materialien mit großer Oberfläche, wobei diese Zusammensetzung wenigstens einen Wirkstoff, beispielsweise ein Arzneimittel, ein Pestizid, ein Bakterizid und/oder einen Riechstoff verzögert freisetzt. 45
4. Zusammensetzung nach Ansprüchen 1, 2 oder 3, im wesentlichen bestehend aus
- 75—90 Gew.-% der Komponente A,
- 10—25 Gew.-% der Komponente B
- als polymere Komponenten und 50
- 2,5—7,5 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Komponenten A und B, wenigstens eines Matrixmaterials,
- 3—7 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Komponenten A und B, wenigstens eines Vernetzers,
- 2—10 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Komponenten A und B, wenigstens eines Reaktivzusatzes und
- 0,5—500 Gew.-%, vorzugsweise 0,5—15 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Komponenten A und B, wenigstens eines Antiblockingmittels. 55
5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A ein wasserlösliches und/oder wasserquellbares Polymer auf Basis von Polysacchariden und deren Derivaten, insbesondere Stärke-, Guar- oder Cellulosederivaten ist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A ein anionisches Derivat von Cellulose, insbesondere Carboxymethylcellulose ist. 60
7. Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial bei Raumtemperatur eine hochviskose flüssige oder wachsartige weiche Konsistenz besitzt.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial ausgewählt ist aus Triglycerinmonostearat, Rizinusöl, speziellen Wachsesteren und Polycaprolactonen, die gegebenenfalls durch Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid modifiziert sind. 65
9. Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die ionischen Vernetzer ausgewählt sind aus Metallverbindungen, vorzugsweise wasserlöslichem Magnesium-, Calcium-, Aluminium-, Zirkon-, Eisen- und Zinkverbindungen, in Form ihrer Salze mit organischen und anorganischen Säuren.

10. Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die kovalenten Vernetzer ausgewählt sind aus polyfunktionären Carbonsäuren, Alkoholen, Aminen, Epoxiden, Carbonsäureanhydriden und/oder Aldehyden sowie deren Derivaten und deren heterofunktionelle Verbindungen mit verschiedenen funktionellen Gruppen der genannten Verbindungsklassen.

11. Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktivzusatz ausgewählt ist aus natürlichen und/oder synthetischen Tensiden, Ionenaustauschern, insbesondere Kationenaustauscher und/oder hydrolysierbaren Metallsalzen oder Metallsalzkomplexen.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktivzusatz Titanylsulfat ist.

13. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten zunächst miteinander bis zur Homogenität vermischt und dann der Vernetzer durch die Matrix mittels einer abschließenden Wärmebehandlung fixiert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten A und B vor dem Vermischen auf eine Korngröße auf 90 µm bis 630 µm absiebt.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst die Komponenten A und B vermischt, das Antiblockingmittel, den Reaktivzusatz und das Matrixmaterial bis zum Erreichen der Homogenität einmischt, indem man diese Mischung einer Wärmebehandlung bei 25°C bis 180°C, vorzugsweise 100°C bis 120°C, unterzieht und nach der Zugabe des Vernetzers diesen auf der Matrix bei 25°C bis 180°C, vorzugsweise 50°C bis 80°C, fixiert.

16. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß man alle Komponenten zunächst physikalisch mischt und dann eine Wärmebehandlung bei 25°C bis 180°C, vorzugsweise 100°C bis 120°C, durchführt, um den Vernetzer auf der Matrix zu fixieren.

17. Verfahren nach Ansprüchen 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten vor der abschließenden Wärmebehandlung mit einem hydrophilen Lösungsmittel, vorzugsweise in Mengen von 1–10 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung, versetzt.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösemittel Wasser oder ein Gemisch von Wasser mit einem hydrophilen organischen Lösemittel, bevorzugt ein Wasser/Isopropanol-Gemisch ist.

19. Verfahren zur Herstellung einer Depotmaterialzusammensetzung nach Ansprüchen 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff entweder aus wäßrigen oder wasserenthaltenden Lösungen von der Zusammensetzung nach Ansprüchen 1, 2 und 4 bis 12 absorbiert wird und gegebenenfalls erneut getrocknet wird oder als Lösung oder Dispersion bei beliebigen Vorstufen des Herstellungsverfahrens der besagten Zusammensetzung zugesetzt wird.

20. Verwendung der Zusammensetzung nach Ansprüchen 1, 2 und 4 bis 12 oder hergestellt nach Ansprüchen 13 bis 18 aus Fasern, Film, Pulver oder Granulat zur Absorption von wasserenthaltenden Lösungen und Dispersionen oder (Körper-)Flüssigkeiten, wie zum Beispiel Urin oder Blut, in chemisch-technischen Produkten wie beispielsweise Verpackungsmaterialien, Kulturgefäßen, zur Bodenverbesserung und als Kabelummantelung, in Hygieneartikeln wie beispielsweise Tampons oder Windeln oder Tierhygienemitteln.

21. Verwendung der Zusammensetzung nach Ansprüchen 3 bis 12 oder hergestellt nach Anspruch 19, in Pulverform oder als Dispersion in hydrophoben Medien, gegebenenfalls in Kombination mit Dispersionsstabilisatoren oder in Mischung mit anderen Stoffen.

22. (Tier)Hygieneartikel, enthaltend eine Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 bis 12 oder hergestellt nach Ansprüchen 13 bis 19.

23. Chemisch-technische Produkte, enthaltend die Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 bis 12 oder hergestellt nach Ansprüchen 13 bis 20.